

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 0 826 668 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:  
04.03.1998 Bulletin 1998/10

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: C07D 209/40, A61K 7/13

(21) Numéro de dépôt: 97401911.9

(22) Date de dépôt: 08.08.1997

(84) Etats contractants désignés:  
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE  
Etats d'extension désignés:  
AL LT LV RO SI

(30) Priorité: 23.08.1996 FR 9610412

(71) Demandeur: L'OREAL  
75008 Paris (FR)

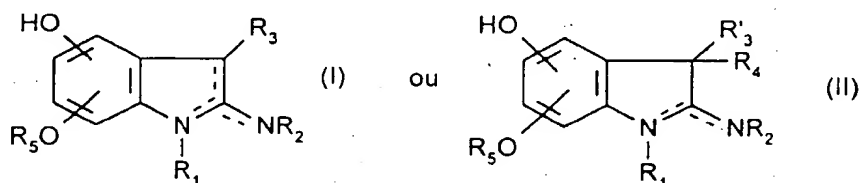
(72) Inventeurs:  
• Terranova, Eric  
92600 Asnieres (FR)

• Fadli, Aziz  
93150 Le Blanc-Mesnil (FR)  
• Lagrange, Alain  
77700 Coupvray (FR)

(74) Mandataire: Miszputen, Laurent  
L'OREAL  
Département Propriété Industrielle  
Centre Charles Zviak  
90, rue du Général Roguet  
92583 Clichy Cédex (FR)

(54) Dérivés de 2-imino-2, 3-dihydro-1H-indoles et leur utilisation dans des compositions pour la teinture des cheveux

(57) L'invention a pour objet de nouveaux dérivés de 2-imino-2,3-dihydro-1H-indoles de formule (I) ou (II) suivantes :



dans lesquelles :

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub> désignent hydrogène, alkyle, carboxyle, alcoxycarbonyle, monohydroxyalkyle, polyhydroxyalkyle, alcoxyalkyle, monoalkylaminoalkyle ou dialkylaminoalkyle ;
- R'<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> désignent alkyle, carboxyle, alcoxycarbonyle, monohydroxyalkyle, polyhydroxyalkyle, alcoxyalkyle, monoalkylaminoalkyle ou dialkylaminoalkyle ;
- R<sub>5</sub> désigne hydrogène, alkyle, monohydroxyalkyle, polyhydroxyalkyle, alcoxyalkyle, monoalkylaminoalkyle ou dialkylaminoalkyle ;

et leurs sels d'addition avec un acide, ainsi que leurs utilisations pour la teinture des fibres kératiniques.

## Description

La présente invention est relative à de nouveaux dérivés de 2-imino-2,3-dihydro-1H-indoles, leur procédé de préparation, leur utilisation en teinture des fibres kératiniques telles que les cheveux et les procédés de teinture les mettant en oeuvre.

On a déjà proposé dans le passé de teindre les cheveux en utilisant comme coupleurs, certaines monohydroxyindoles ou monoaminoindolines, notamment dans le brevet français FR-A-2 008 797. Le brevet US-A-4 013 404 décrit l'utilisation de mono- ou diaminoindolines ou de monohydroxyindolines comme base d'oxydation ou comme coupleurs, en teinture d'oxydation des cheveux.

On connaît, par ailleurs, les colorants de la famille des indoles, en particulier le 5,6-dihydroxyindole, ainsi que leur utilisation pour la teinture des fibres kératiniques telles que les cheveux humains, notamment par les brevets français FR-A-1 133 594 et FR-A-1 166 172.

La demanderesse vient de découvrir des nouveaux dérivés de 2-imino-2,3-dihydro-1H-indoles monoalcoylés, mono- ou dihydroxylés présentant des propriétés tinctoriales remarquables vis-à-vis des fibres kératiniques telles que les cheveux. Ces composés s'oxydent facilement en milieu alcalin et peuvent être utilisés en teinture capillaire sans éventuellement mettre en oeuvre un agent oxydant, ce qui permet d'obtenir une gamme variée de nuances plus ou moins intenses.

L'invention a pour objet de nouveaux dérivés de 2-imino-2,3-dihydro-1 H-indoles ainsi que leurs sels d'addition avec un acide, de formule (I) ou (II) que l'on définira après.

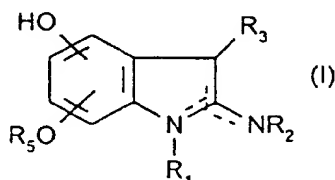
Un autre objet de l'invention est constitué par l'utilisation de ces composés en teinture des fibres kératiniques.

L'invention a pour objet les compositions tinctoriales destinées à la teinture des fibres kératiniques et en particulier des cheveux humains, contenant au moins un dérivé de 2-imino-2,3-dihydro-1H-indoles de formule (I) ou (II) définies ci-après.

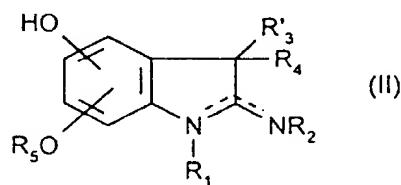
L'invention a également pour objet des procédés de teinture mettant en oeuvre ces composés.

D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lumière de la description et des exemples qui suivent.

Les dérivés de 2-imino-2,3-dihydro-1H-indoles conformes à l'invention répondent à la formule (I) ou (II) suivantes :



ou



dans lesquelles :

- $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$ , identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , carboxyle, alcoxy( $C_1$ - $C_4$ )carbonyle, monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_4$ , alcoxy( $C_1$ - $C_4$ )alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , monoalkyl( $C_1$ - $C_4$ )aminoalkyle en  $C_1$ - $C_4$  ou dialkyl( $C_1$ - $C_4$ )aminoalkyle en  $C_1$ - $C_4$  ;
- $R_3'$  et  $R_4$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , carboxyle, alcoxy( $C_1$ - $C_4$ )carbonyle, monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_4$ , alcoxy( $C_1$ - $C_4$ )alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , monoalkyl( $C_1$ - $C_4$ )aminoalkyle en  $C_1$ - $C_4$  ou dialkyl( $C_1$ - $C_4$ ) aminoalkyle en  $C_1$ - $C_4$  ;
- $R_5$  désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_4$ , polyhydroxyalkyle

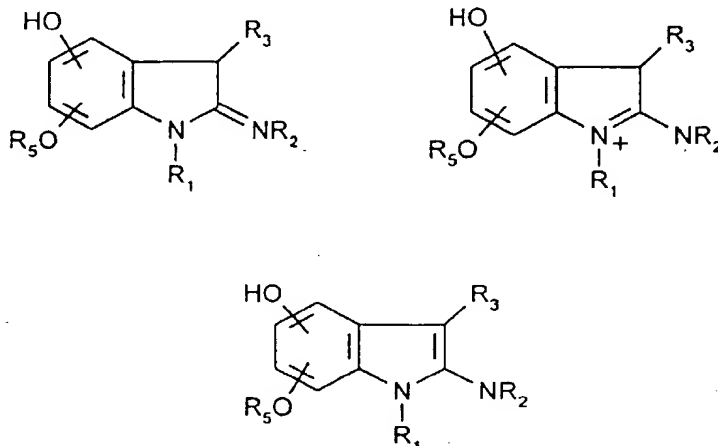
en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

lesdits radicaux alkyle ou alcoxy pouvant être linéaires ou ramifiés.

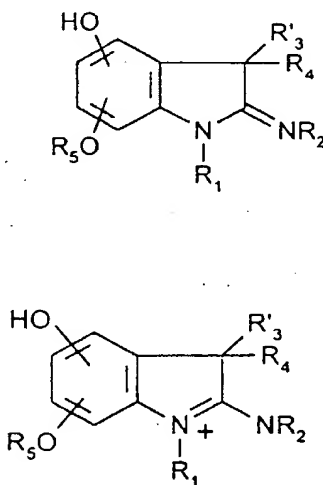
Les sels d'addition avec un acide des composés de formule (I) ou (II) constituent également un objet de l'invention, et peuvent être notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates ou les acétates.

Chacune des formules (I) ou (II) définies ci-dessus peut donner lieu à plusieurs formes tautomères dont la prépondérance et/ou la stabilité de chaque forme tautomère dépendra de la nature des différents substituants R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R'<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>.

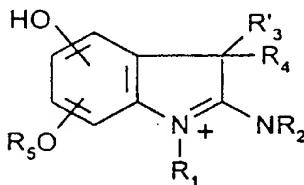
La formule (I) peut donner lieu aux 3 formes tautomères suivantes :



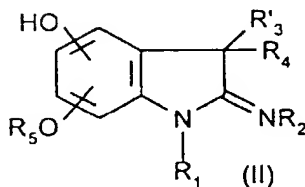
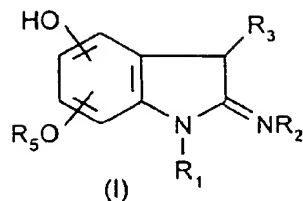
La formule (II) peut donner lieu aux deux formes tautomères suivantes :



et



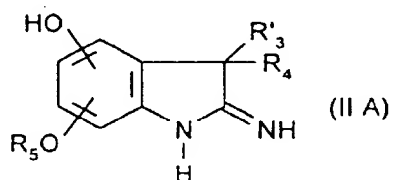
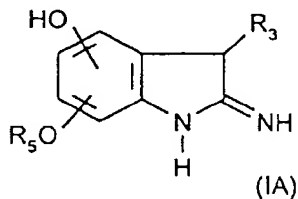
Par souci de clarté, on définira par la suite tous les dérivés de 2-imino-2,3-dihydro-1H-indoles par les formules (I) ou (II) suivantes :



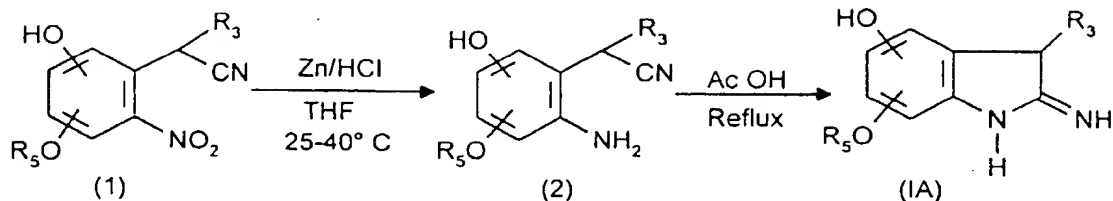
dans lesquelles  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R'_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$  ont les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus dans les définitions des formules (I) et (II).

Parmi les composés de formule (I) ou (II) préférentiels et leurs sels d'addition avec un acide, on peut citer plus particulièrement le 5,6-dihydroxy-1,3-dihydro-indol-2-ylidène-amine et ses sels d'addition avec un acide.

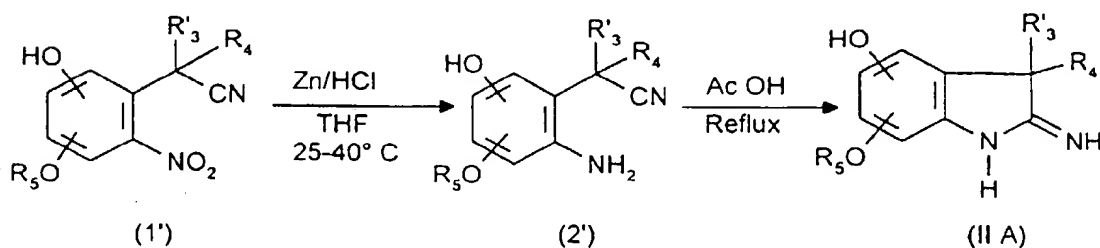
Les composés particuliers de formule (IA) ou (IIA) suivantes ou leurs autres formes tautomères :



dans lesquelles les radicaux  $R_3$ ,  $R'_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$  ont les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus dans les définitions des formules (I) et (II), peuvent être obtenus selon le procédé décrit dans le brevet RG Glushkov, USSR Patent 179 320 (1965) et dans le document Chem. Abstr 65, 2225(1966)) et correspondant aux schémas A et A' suivants :



SCHEMA A



SCHEMA A'

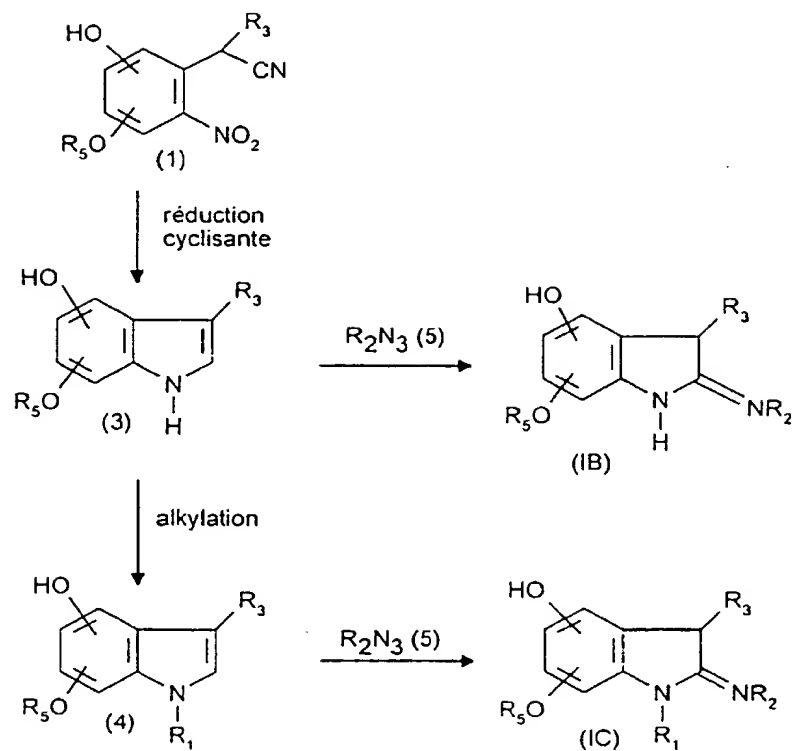
Dans les schémas A et A' définis ci-dessus, les significations des radicaux R<sub>3</sub>, R'<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> dans les formules (1), (1'), (2) et (2') sont identiques à celles indiquées précédemment dans la formule (I) ou (II).

Il s'agit d'un procédé en deux étapes à partir des composés de départ de formule (1) ou (1') ayant pour structure celle d'ortho-nitro phénylacétonitriles dont la méthode de synthèse est comme dans la littérature (M. MAKOSZA, J. WINIARSKI, Acc. Chem. Res., 87, 1987, 282; M. MAKOSZA, W. DANIKIEWICZ, K. WOJCIECHOWSKI, Liebigs, Ann. Chem. 1988, 203).

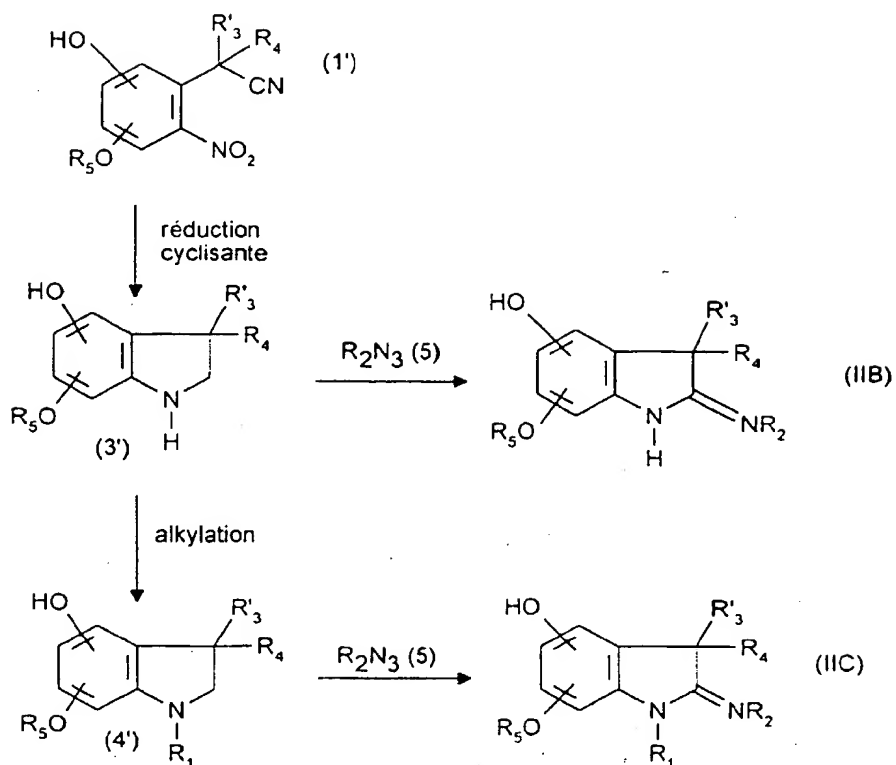
La première étape est soit une réduction chimique en présence d'un solvant organique à l'aide de métaux comme le zinc ou l'étain, soit une hydrogénation sélective à l'aide d'un catalyseur comme le palladium ou le platine. Les solvants utilisés sont de préférence des éthers et plus particulièrement le tétrahydrofurane (THF). La température de réaction est comprise de préférence entre 25°C et la température de reflux du solvant et plus particulièrement entre 25 et 40°C.

La seconde étape est une réaction de cyclisation en milieu acide en présence d'un solvant organique. On utilise de préférence l'acide acétique. La température de réaction est celle de reflux du solvant. Le produit final de formule (IA) ou (IIA) est isolé de préférence sous forme de sel d'addition d'acide. On l'obtient par précipitation du milieu réactionnel en milieu acide. Par exemple, pour obtenir un chlorhydrate, on fait passer un courant de HCl gazeux en fin de réaction.

Les composés de formule (IB) ou (IIB) particuliers correspondant respectivement à la formule (I) et à la formule (II) dans lesquelles R<sub>1</sub> est un atome d'hydrogène et les composés de formule (IC) ou (IIC) particuliers correspondant respectivement à la formule (I) et à la formule (II) dans lesquelles R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont tous les deux différents d'un atome d'hydrogène, peuvent être obtenus selon un procédé de préparation, faisant référence à la littérature, et répondant aux schémas B et B' suivants :



SCHEMA B

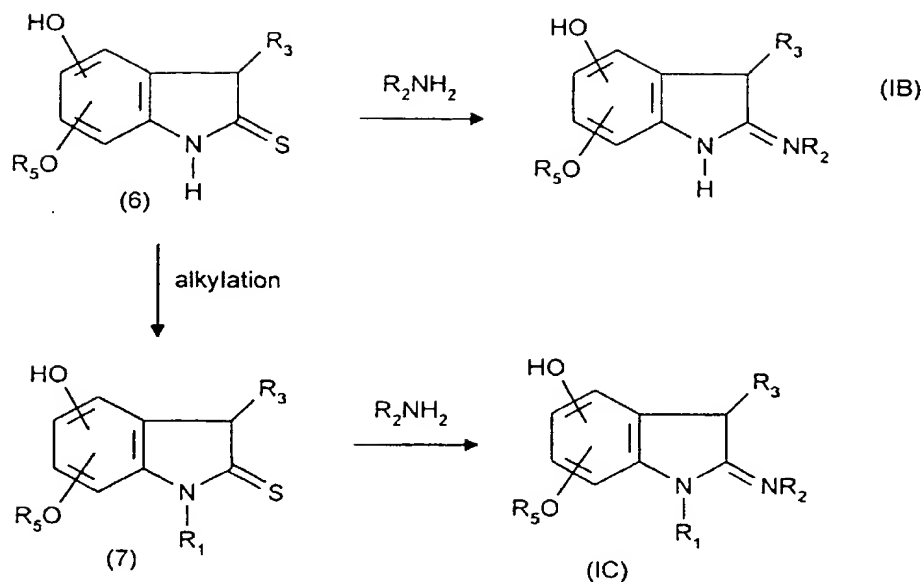


SCHEMA B'

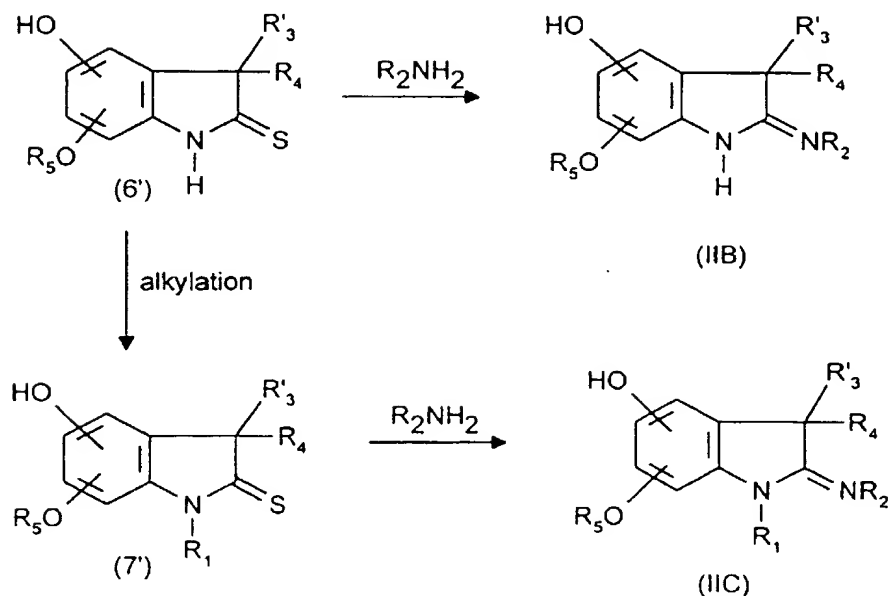
Le composé (1) ou (1') peut être traité dans des conditions de réduction cyclisante selon des méthodes connues, comme par exemple celle décrite par MAKOSZA M. & coll. dans *Liebigs Ann. Chem.*, 203, (1988) pour conduire respectivement à l'indole (3) ou (3'). L'indole (3) ou (3') peut être alkylé pour conduire respectivement à l'indole (4) ou (4') selon des méthodes classiques telles par exemple décrites dans *"Heterocyclic compounds : Indoles"* part p. 72-73, édité par N.J. HOULIAN, Wiley-interscience.

Les composés (3) ou (3') et (4) ou (4') peuvent réagir avec un azide de structure (5) pour conduire respectivement aux 2-iminoindolines de formule (IB) ou (IIB) et (IC) ou (IIC) selon une méthode déjà décrite [HARMON R.E. & coll., *J. Org. Chem.* **38**(1), 11, (1973)].

Les composés de structures (IB) ou (IIB) et (IC) ou (IIC) peuvent également être obtenus par réaction d'une amine  $R_2NH_2$  respectivement sur un dérivé 2-indolinethione de structure (6) ou (6') et (7) ou (7') comme décrit par HINO T. & coll. dans *Tetrahedron* **27**, 775, (1971) et représenté dans les schémas C et C' suivants :



SCHEMA C



SCHEMA C'

Les dérivés de 2-imino-2,3-dihydro-1H-indoles de formule (I) ou (II) définis ci-dessus sont généralement mis en oeuvre à l'aide de compositions qui constituent un autre objet de l'invention.

Les compositions tinctoriales destinées à être utilisées pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier les fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, conformes à l'invention, sont caractérisées par le fait qu'elles contiennent dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé répondant à la formule (I) ou (II) définies ci-dessus.



La quantité de composé de formule (I) ou (II) utilisée dans la composition, est comprise généralement dans des proportions de 0,01 à 8 % environ en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence de 0,03 à 5 % environ en poids.

Ces compositions peuvent se présenter sous des formes diverses, notamment sous forme de lotions plus ou moins épaissies, de crèmes, de mousses et de gels, éventuellement conditionnées sous forme d'aérosols.

Elles peuvent également constituer un élément d'un agent de teinture à plusieurs composants disposé dans un dispositif à plusieurs compartiments ou kit de teinture.

Le milieu approprié pour la teinture est de préférence un milieu aqueux qui doit être cosmétiquement acceptable lorsque les compositions sont destinées à être utilisées pour la teinture des cheveux humains vivants. Ce milieu aqueux peut être constitué par de l'eau ou un mélange eau/solvant(s).

Le pH des compositions est généralement compris entre 3 et 12.

Les solvants peuvent être choisis parmi les solvants organiques et préférentiellement parmi l'alcool éthylique, l'alcool propylique ou isopropylique, l'alcool tertibutylique, l'éthylèneglycol, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique de l'éthylèneglycol, l'acétate du monoéthyléther de l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, les mono-méthyléthers du propylèneglycol et du dipropylèneglycol, le lactate de méthyle.

Les solvants particulièrement préférés sont l'alcool éthylique, le propylèneglycol et le monobutyléther d'éthylèneglycol.

Les composés conformes à l'invention présentent l'avantage de pouvoir être utilisés dans un milieu essentiellement aqueux.

Il est également possible d'utiliser un milieu constitué de solvants anhydres choisis parmi les solvants définis ci-dessus. La composition est dans ce cas soit mélangée au moment de l'emploi avec un milieu aqueux, soit appliquée sur les fibres kératiniques mouillées au préalable par une composition aqueuse.

On appelle, conformément à l'invention, un milieu solvant anhydre, un milieu contenant moins de 1 % d'eau.

Lorsque le milieu approprié pour la teinture est constitué par un mélange eau/solvant(s), les solvants sont utilisés dans des concentrations comprises entre 0,5 et 75 % en poids environ par rapport au poids total de la composition, et de préférence dans des proportions inférieures à 20 % en poids environ.

Les compositions conformes à l'invention peuvent contenir des adjuvants habituellement utilisés pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des adjuvants cosmétiquement acceptables lorsque ces compositions sont appliquées pour la teinture des cheveux humains vivants.

Ces compositions peuvent contenir notamment des amides gras dans des proportions préférentielles de 0,05 à 10 % en poids, des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères ou leurs mélanges présents de préférence dans des proportions comprises entre 0,1 à 50 % en poids, des agents épaississants, des parfums, des agents séquestrants, des agents filmogènes, des agents de traitement, des agents dispersants, des agents de conditionnement, des agents conservateurs, des agents opacifiants, des agents de gonflement des fibres kératiniques.

Les agents épaississants sont choisis parmi l'alginate de sodium, la gomme arabique, la gomme de guar, les hétérobiopolysaccharides, tels que la gomme de xanthane, les scléroglycanes, les dérivés de cellulose, tels que la méthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose, le sel de sodium de la carboxyméthylcellulose et les polymères d'acide acrylique réticulés de préférence.

On peut également utiliser les agents épaississants minéraux, tels que la bentonite.

Ces épaississants sont utilisés seuls ou en mélange et sont présents de préférence dans des proportions comprises entre 0,1 et 5 % en poids par rapport au poids total de la composition et avantageusement entre 0,5 et 3 % en poids.

Les agents alcalinisants utilisables dans les compositions peuvent être en particulier des amines, telles que les alcanolamines, des alkylamines, des hydroxydes ou carbonates alcalins ou d'ammonium.

Les agents d'acidification utilisables dans ces compositions peuvent être choisis parmi l'acide lactique, l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide phosphorique, l'acide chlorhydrique, l'acide citrique.

Il est bien entendu possible d'utiliser tout autre agent alcalinisant ou acidifiant acceptable, notamment dans le cas de la teinture des cheveux en cosmétique.

Lorsque les compositions sont utilisées sous forme de mousse, elles peuvent être conditionnées sous pression et dans un dispositif aérosol en présence d'un agent propulseur et d'au moins un générateur de mousse.

Les agents générateurs de mousse peuvent être des polymères moussants anioniques, cationiques, non ioniques, amphotères ou leurs mélanges ou des agents tensio-actifs du type de ceux définis ci-dessus.

Le procédé de teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, qui constitue un autre objet de l'invention, est essentiellement caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur ces fibres une composition (A) définie ci-dessus, à maintenir la composition au contact des fibres pendant un temps suffisant pour développer la coloration, soit à l'air, soit à l'aide d'un système oxydant, à rincer et éventuellement à laver les fibres ainsi teintes.

Selon une première forme de mise en oeuvre de l'invention, la coloration des fibres peut être effectuée sans

addition d'un agent oxydant extérieur, au seul contact de l'air.

Selon une autre forme de réalisation, la couleur est révélée à l'aide d'un système oxydant chimique choisi parmi :

(i) les ions iodure et du peroxyde d'hydrogène, la composition (A) contenant le composé de formule (I) ou (II) comprenant dans ce cas en plus, soit des ions iodure, soit du peroxyde d'hydrogène, et l'application de la composition (A) est précédée ou suivie par l'application d'une composition (B) qui contient dans un milieu approprié pour la teinture, soit :

(a) du peroxyde d'hydrogène à un pH compris entre 2 et 12 et de préférence entre 2 et 7, lorsque la composition (A) contient des ions iodure, soit :

(b) des ions iodure à un pH compris entre 3 et 11 lorsque la composition (A) contient du peroxyde d'hydrogène ;

(ii) les ions nitrite ; l'application de la composition (A) contenant le composé de formule (I) ou (II) étant suivie par l'application d'une composition aqueuse (B) présentant un pH acide, la composition (A) ou la composition (B) contenant au moins un nitrite ;

(iii) les oxydants choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, l'acide périodique et ses sels hydrosolubles, l'hypochlorite de sodium, la chloramine T, la chloramine B, le ferricyanure de potassium, l'oxyde d'argent, le réactif de Fenton, l'oxyde de plomb (IV), le sulfate de césium, le persulfate d'ammonium, les chlorites alcalins ; ces oxydants étant présents dans la composition (A) contenant le composé de formule (I) ou (II) ou appliqués simultanément ou séquentiellement au moyen d'une composition (B) les contenant dans un milieu approprié pour la teinture ;

(iv) les anions d'un métal choisis parmi les permanganates ou bichromates, ces oxydants étant appliqués au moyen d'une composition (B) aqueuse, à un pH de 2 à 10, avant l'application de la composition (A) ;

(v) les sels métalliques des groupes 3 à 8 du tableau périodique, ces sels métalliques étant appliqués au moyen d'une composition (B) les contenant dans un milieu approprié pour la teinture, la composition (B) étant appliquée préalablement ou postérieurement à l'application de la composition (A) ;

(vi) les sels de terre rares, ces sels de terres rares étant appliqués au moyen d'une composition (B) les contenant dans un milieu approprié pour la teinture, la composition (B) étant appliquée préalablement ou postérieurement à l'application de la composition (A) contenant le composé de formule (I) ou (II) ;

(vii) un dérivé quinonique choisi parmi les ortho- ou parabenzoquinones, les ortho- ou parabenzoquinones monoamines ou diamines, les 1,2- ou 1,4-naphtoquinones, les ortho- ou parabenzoquinones sulfonimides, les  $\alpha$ ,  $\omega$ -alkylène-bis-1,4-benzoquinones ou les 1,2- ou 1,4-naphtoquinones monoamines ou diamines au moyen d'une composition (B) les contenant dans un milieu approprié pour la teinture, le composé de formule (I) ou (II) et les dérivés quinoniques étant choisis de façon à ce que la différence de potentiel d'oxydoréduction  $\Delta E$  entre le potentiel d'oxydoréduction  $E_i$  du composé de formule (I) ou (II) déterminé à pH 7 en milieu phosphate sur électrode de carbone vitreux par voltamétrie et le potentiel d'oxydoréduction  $E_q$  du dérivé quinonique déterminé à pH 7 en milieu phosphate par polarographie sur électrode de mercure par rapport à l'électrode au calomel saturé, soit telle que :

$$\Delta E = E_i - E_q \leq 320 \text{ millivolts ;}$$

la composition (B) étant appliquée préalablement ou postérieurement à l'application de la composition (A) contenant le composé de formule (I) ou (II).

Selon une forme préférée de l'invention, l'application des compositions (A) et (B) est séparée par une étape de rinçage à l'eau.

A titre de dérivés quinoniques utilisables dans ce procédé, on peut citer :

- la 1,4-benzoquinone,
- la 2-méthoxy 1,4-benzoquinone,
- la 2-méthyl 1,4-benzoquinone,
- la 2,6-diméthyl 1,4-benzoquinone,
- la 2,3,5-trichloro 6-méthyl 1,4-benzoquinone,

- la 2-acétylamino 1,4-benzoquinone,
- la 2-acétylamino 3,5-diméthyl 1,4-benzoquinone,
- la 2,6-diméthyl 5-acétylamino 1,4-benzoquinone,
- la 2-chloro 1,4-benzoquinone,
- 5 - la tétrachloro 1,2-benzoquinone,
- la 2,3-diméthoxy 1,4-benzoquinone,
- la 2- $\beta$ -carboxyéthoxy 1,4-benzoquinone,
- la 2-méthoxyméthyl 1,4-benzoquinone,
- la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl 1,4-benzoquinone,
- 10 - la 2- $\beta$ -hydroxyéthylthio 1,4-benzoquinone,
- la 2,5-bis- $\beta$ -hydroxyéthylthio 1,4-benzoquinone,
- la 2- $\beta$ , $\gamma$ -dihydroxypropylthio 1,4-benzoquinone,
- la 2- $\beta$ -carboxyéthylthio 1,4-benzoquinone,
- la 2-carboxyméthyl 1,4-benzoquinone,
- 15 - la 2- $\beta$ -hydroxyéthylthio 6-méthyl 1,4-benzoquinone,
- la 2-méthoxycarbonyl 3-méthoxy 1,4-benzoquinone,
- la 2-méthoxycarbonyl 1,4-benzoquinone,
- la 2-méthylthio 1,4-benzoquinone,
- la 2-diméthylamino 1,4-benzoquinone,
- 20 - la 2-acétylamino 5-méthoxy 1,4-benzoquinone,
- la 2-( $\beta$ -hydroxyéthylthio)méthyl 1,4-benzoquinone,
- la 2-(méthylthio)méthyl 1,4-benzoquinone,
- la 4,5-diméthoxy 1,2-benzoquinone,
- la 4-méthyl 5-chloro 1,2-benzoquinone,
- 25 - la 4,5-diméthyl 1,2-benzoquinone,
- la 2,3-diméthyl 1,4-benzoquinone,
- la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy 1,4-benzoquinone,
- la N-méthyl sulfonyl 1,4-benzoquinone monoimine,
- la N-phényl sulfonyl 1,4-benzoquinone monoimine,
- 30 - la 1,4-naphtoquinone,
- la 1,2-naphtoquinone,
- l'acide 1,2-naphtoquinone 4-sulfonique,
- la 2,3-dichloro 1,4-naphtoquinone, et
- la N-2,6-dichloro 1,4-benzoquinone imine.

35

Selon une première variante du procédé de teinture mettant en oeuvre des systèmes oxydants, on applique sur les matières kératiniques une composition (A) contenant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé de formule (I) ou (II) en association avec des ions iodure, l'application de la composition (A) étant précédée ou suivie par l'application d'une composition (B) qui contient dans un milieu approprié pour la teinture, du peroxyde d'hydrogène.

40

Ce procédé peut également être mis en oeuvre en appliquant sur les fibres kératiniques au moins une composition (A) contenant dans un milieu approprié pour la teinture, le composé de formule (I) ou (II) en association avec du peroxyde d'hydrogène, ayant un pH compris entre 2 et 7 et de préférence entre 3,5 et 7, l'application de la composition (A) étant précédée ou suivie par l'application d'une composition (B) qui contient dans un milieu approprié pour la teinture, des ions iodure.

45

L'ion iodure dans cette variante du procédé, est choisi de préférence parmi les iodures de métaux alcalins, alcalino-terreux ou d'ammonium. L'iodure est plus particulièrement constitué par l'iodure de potassium.

Les ions iodure sont présents dans les compositions (A) ou (B) dans des proportions comprises généralement entre 0,007 et 4 % en poids exprimées en ions I et de préférence entre 0,08 et 1,5 % en poids par rapport au poids total de la composition (A) ou (B).

50

Selon une seconde variante, ce procédé peut être mis en oeuvre en utilisant comme agent oxydant pour révéler la coloration, un nitrite. Les nitrites plus particulièrement utilisables conformément à l'invention, sont :

55

- les nitrites de métaux alcalins, alcalino-terreux ou d'ammonium ou de tout autre cation cosmétiquement acceptable lorsqu'il est utilisé pour la teinture des cheveux humains vivants ;
- les dérivés organiques des nitrites tels que par exemple le nitrite d'amyle ;

- les vecteurs de nitrites, c'est-à-dire des composés qui par transformation forment des nitrites du type défini ci-dessus.

Les nitrites particulièrement préférés sont les nitrites de sodium, de potassium ou d'ammonium.

Cette variante du procédé est mise en oeuvre en appliquant sur les matières kératiniques, la composition (A) à base du composé de formule (I) ou (II) définies ci-dessus, puis d'une composition aqueuse acide (B), la composition (A) ou (B) contenant au moins un nitrite.

Les nitrites sont généralement utilisés dans des proportions comprises entre 0,02 et 1 mole/litre.

Selon une troisième variante de ce procédé, les oxydants sont choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, la chloramine B, l'acide périodique et ses sels hydrosolubles, l'hypochlorite de sodium, le ferricyanure de potassium, l'oxyde d'argent, le réactif de Fenton, l'oxyde de plomb (IV), le sulfate de césium, le persulfate d'ammonium. Ces agents sont de préférence appliqués sur les fibres au moyen d'une composition (B) et après l'application de la composition (A).

Ces agents oxydants sont présents dans des proportions suffisantes pour développer une coloration et de préférence dans des proportions comprises entre 0,004 mole et 0,04 mole pour 100 g de composition.

Selon une quatrième variante de ce procédé, on applique dans un premier temps sur les fibres kératiniques, une composition (B) contenant dans un milieu approprié pour la teinture, à un pH compris entre 2 et 10, un anion d'un métal ayant une bonne affinité pour la kératine et ayant un potentiel d'oxydoréduction supérieur à celui des composés de formule (I) ou (II). Cet anion est choisi de préférence parmi les permanganates ou les bichromates et plus particulièrement le permanganate de potassium et le bichromate de sodium.

Ces anions métalliques sont généralement utilisés à des molalités en anions supérieures à  $10^{-3}$  mole/1000 g jusqu'à de préférence de 1 mole/1000 g.

Dans un second temps, on applique une composition (A) contenant dans un milieu approprié pour la teinture, à un pH compris entre 4 et 10, au moins un composé répondant à la formule (I) ou (II) définie ci-dessus.

Les compositions contenant les anions ne doivent pas contenir d'agents organiques ayant un effet réducteur sur les anions.

Selon une cinquième variante de l'invention, on met en oeuvre des catalyseurs d'oxydation choisis parmi les sels métalliques tels que les sels de manganèse, le chlorure de cobalt, le chlorure ferrique, le chlorure cuivrique, le nitrate d'argent ammoniacal.

Les sels préférés sont les sels de cuivre. Ces sels sont utilisés dans des proportions de 0,01 à 2 % exprimées en ions métalliques par rapport au poids total de la composition mise en oeuvre et contenant ces sels.

Selon cette variante, on met les fibres kératiniques, en particulier les cheveux, en contact avec une composition (B) contenant dans un milieu approprié pour la teinture, le sel métallique, avant ou après l'application de la composition (A) contenant le composé de formule (I) ou (II) et on rince de préférence entre les deux étapes.

La forme de réalisation préférée consiste à appliquer un sel cuivrique dans un premier temps et la composition (A) contenant le composé de formule (I) ou (II), dans un deuxième temps.

On peut faire suivre cette teinture après rinçage, de l'application d'une solution de peroxyde d'hydrogène pour éventuellement éclaircir la couleur obtenue.

Selon une sixième variante, on utilise des sels de terres rares. Les sels de terres utilisables conformément à l'invention sont choisis parmi les sels de Lanthanides, et notamment les sels de Cérium  $Ce^{3+}$ ,  $Ce^{4+}$ , de Lanthane  $La^{3+}$ , d'Europium  $Eu^{2+}$ ,  $Eu^{3+}$ , de Gadolinium  $Gd^{3+}$ , d'Ytterbium  $Yb^{2+}$ ,  $Yb^{3+}$ , de Dysprosium  $Dy^{3+}$ . Les sels préférés sont en particulier les sulfates, chlorures ou nitrates.

Ces sels de terres rares sont présents dans des proportions comprises entre 0,1 et 8 % en poids par rapport au poids total de la composition.

On utilise de préférence les sels de Cérium  $Ce^{3+}$  et  $Ce^{4+}$  sous forme de sulfates et de chlorures.

Selon une septième variante, la composition contenant le dérivé quinonique est appliquée avant ou après la composition (A) contenant le composé de formule (I) ou (II).

A titre de dérivé quinonique préféré, on peut citer la 1,4-benzoquinone et la 2- $\beta$ -hydroxyéthylthio 1,4-benzoquinone.

La concentration en dérivés quinoniques est de préférence comprise entre 0,005 et 1 mole/litre dans la composition (B). Le pH de la composition (B) est compris entre 2 et 10 et de préférence inférieur à 7.

Lorsqu'on met en oeuvre des compositions à base de peroxyde d'hydrogène dans les différents procédés décrits ci-dessus, la teneur en peroxyde d'hydrogène est généralement comprise entre 1 et 40 volumes et de préférence entre 2 et 10 volumes et plus particulièrement entre 3 et 10 volumes.

L'invention a également pour objet un agent de coloration des fibres kératiniques et en particulier de fibres kératiniques humaines, à plusieurs composants, destiné notamment à être utilisé dans la mise en oeuvre du procédé de teinture défini ci-dessus et utilisant un système oxydant. Dans ce cas, l'agent de teinture comprend au moins deux composants dont un premier est constitué par la composition (A) définie ci-dessus et contenant le composé de formule (I) ou (II) et l'autre composant est constitué par l'une des compositions (B) également définie ci-dessus.

Les composants (A) et (B) respectifs sont choisis selon les différentes variantes du procédé exposées ci-dessus.

L'invention a également pour objet un dispositif à plusieurs compartiments ou encore "kit de teinture" ou "nécessaire de teinture", comportant tous les composants destinés à être appliqués dans une même teinture sur les fibres kératiniques en application unique ou successives avec ou sans pré-mélange comme mentionné ci-dessus.

De tels dispositifs sont connus en eux-mêmes et peuvent comporter un premier compartiment contenant la composition (A) contenant le composé de formule (I) ou (II) dans un milieu approprié pour la teinture, et dans un second compartiment une composition (B) du type défini ci-dessus et contenant l'agent oxydant.

Les dispositifs à plusieurs compartiments utilisables conformément à l'invention, peuvent être équipés des moyens de mélanges au moment de l'emploi et leur contenu peut être conditionné sous atmosphère inerte.

Lorsque le milieu contenant le composé de formule (I) ou (II) est anhydre, on peut prévoir un troisième compartiment contenant un milieu aqueux approprié pour la teinture et destiné à être mélangé tout juste avant l'emploi avec la composition du premier compartiment.

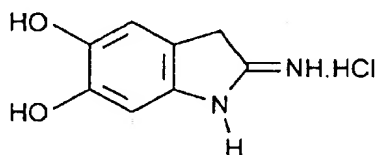
Le composé de formule (I) ou (II), les compositions et le procédé conformes à l'invention, peuvent être mis en oeuvre pour teindre des cheveux naturels ou déjà teints, permanents ou non, défrisés ou non, ou des cheveux fortement ou légèrement décolorés et éventuellement permanents.

Il est également possible de les utiliser pour la teinture de la fourrure ou de la laine.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

## EXEMPLES

### EXEMPLE n°1 : Préparation du chlorhydrate de 5,6-dihydroxy-1,3-dihydro-indol-2-ylidèneamine



Dans un ballon tricol de 250 cc équipé d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une ampoule à introduction de solide, on a solubilisé 15,3 g de (4,5-dihydroxy-2-nitro-phényl)-acétonitrile dans un mélange THF/HCl à 37 % = 70 cc/54 cc. On a ensuite ajouté 35 g de zinc en poudre par portions en maintenant la température au dessous de 60°C. Après complète addition du zinc, on a laissé revenir le milieu réactionnel à température ambiante, puis on a filtré le milieu sur célite. On a saturé le filtrat porté à la température d'un bain de glace avec de l'acide chlorhydrique gazeux. Le chlorhydrate de 5,6-dihydroxy-1,3-dihydro-indol-2-ylidèneamine a précipité. On l'a filtré, lavé à l'éther de pétrole et séché sous vide sur anhydride phosphorique et potasse à 40°C. (Rendement = 90 %). RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C conformes à la structure.

RMN <sup>1</sup> H (DMSO d <sub>6</sub> ; 400 mhz)		
δ (ppm)	multiplicité	intégration
3.97	s	2
6.67	s	1
6.80	s	1
8.00-9.00	m	2
9.42-9.66	2 s	2
11.69	s	1

## EXEMPLES DE FORMULATION ET DE PROCÉDES DE TEINTURE

### EXEMPLE 1

On a préparé la composition tinctoriale A suivante (teneurs en grammes) :

- 5,6-dihydroxy-1,3-dihydro-indol-2-ylidèneamine, HCl 1 g
- Ammoniaque à 20% 2 g
- Eau déminéralisée q.s.p. 100 g

#### 5 PROCEDE DE TEINTURE 1 (oxydation par l'oxygène de l'air)

La composition A a été appliquée pendant 30 minutes sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs, permanentés ou non, à raison de 28 g pour 3 g de cheveux. Après rinçage, lavage avec un shampoing standard et séchage, les mèches ont été teintées dans les nuances figurant dans le tableau I ci-dessous :

#### 10 PROCEDE DE TEINTURE 2 (oxydation par de l'eau oxygénée)

Au moment de l'emploi, La composition A a été mélangée avec un poids égal d'eau oxygénée à 20 volumes (6% en poids).

15 Le mélange obtenu a été appliqué pendant 30 minutes, sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs, permanentés ou non, à raison de 28 g pour 3 g de cheveux. Après rinçage, lavage avec un shampoing standard et séchage, les mèches ont été teintées dans les nuances figurant dans le tableau I ci-dessous :

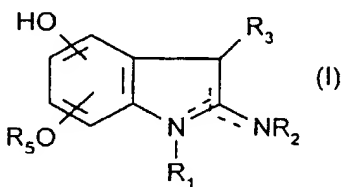
Tableau I

Procédé de teinture	1	2
Nuance obtenue sur cheveux gris naturels à 90% de blancs	Blond foncé gris mat puissant	Blond très clair beige
Nuance obtenue sur cheveux gris à 90% de blancs permanentés	Châtain gris foncé mat	Blond foncé doré mat

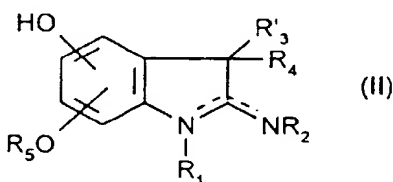
On obtient une coloration puissante et ayant une bonne résistance à l'action de la lumière.

#### 30 Revendications

1. Dérivés de 2-imino-2,3-dihydro-1H-indoles répondant à la formule (I) ou (II) suivantes :



ou



dans lesquelles :

- 55
- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> et R<sub>3</sub>, identiques ou différents, désignent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, carboxyle, alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)carbonyle, monohydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, polyhydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, monoalkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou dialkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ;

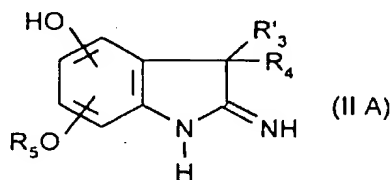
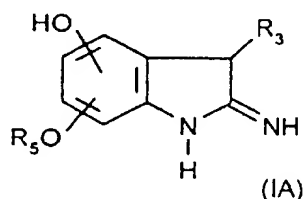
- $R'_3$  et  $R_4$ , identiques ou différents, désignent un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , carboxyle, alcoxy( $C_1-C_4$ )carbonyle, monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle en  $C_1-C_4$ , monoalkyl( $C_1-C_4$ ) aminoalkyle en  $C_1-C_4$  ou dialkyl( $C_1-C_4$ ) aminoalkyle en  $C_1-C_4$  ;

- $R_5$  désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ , alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle en  $C_1-C_4$ , monoalkyl( $C_1-C_4$ ) aminoalkyle en  $C_1-C_4$  ou dialkyl( $C_1-C_4$ ) aminoalkyle en  $C_1-C_4$  ; lesdits radicaux alkyle ou alcoxy pouvant être linéaires ou ramifiés ; ainsi que leurs sels d'addition avec un acide.

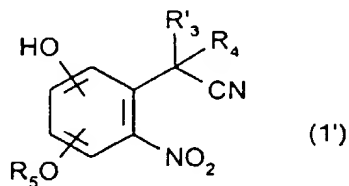
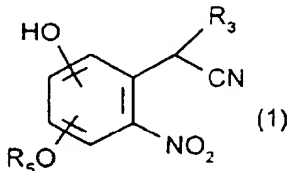
2. Dérivés selon la revendication 1, caractérisés par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis dans le groupe constitué par les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les acétates, les lactates.

3. 5,6-dihydroxy-1,3-dihydro-indol-2-ylidèneamine et sels d'addition avec un acide.

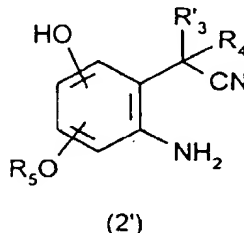
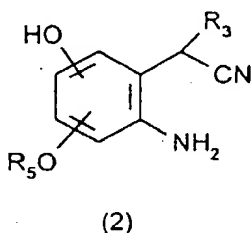
4. Procédé de préparation des composés de formule (IA) ou (IIA) suivantes ou de l'une de leurs formes tautomères :



dans lesquelles les radicaux  $R_3$ ,  $R'_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$  ont les mêmes significations que celles indiquées dans la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on fait réagir un composé de formule (1) ou (1') suivantes :

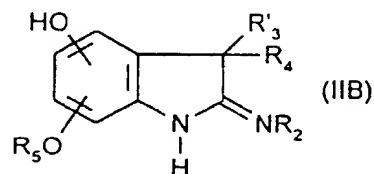
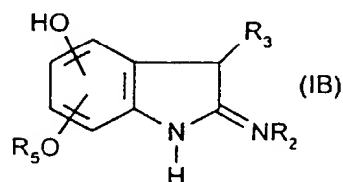


dans lesquelles les significations des radicaux  $R_3$ ,  $R'_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$  sont identiques à celles indiquées pour la formule (I) ou (II) de la revendication 1, en effectuant soit une réduction chimique en présence d'un solvant organique à l'aide de métaux, soit une réaction d'hydrogénation sélective à l'aide d'un catalyseur pour obtenir un composé de formule (2) ou (2') suivantes :

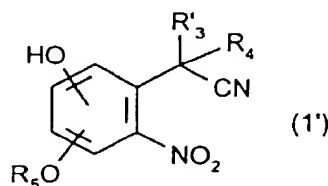
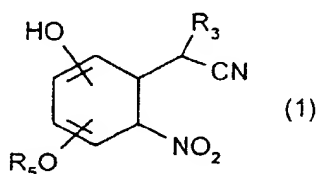


dans lesquelles les radicaux  $R_3$ ,  $R'_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$  ont les mêmes significations que celles indiquées dans la revendication 1 ; puis que l'on effectue une réaction de cyclisation en milieu acide en présence d'un solvant organique.

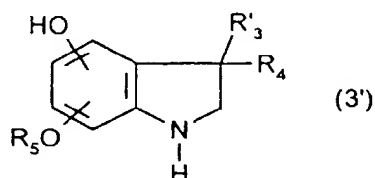
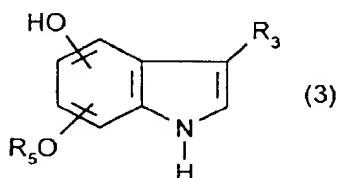
5. Procédé de préparation des composés de formule (IB) ou (IIB) suivantes ou de l'une de leurs formes tautomères :



dans lesquelles les radicaux  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R'_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$  ont les mêmes significations que celles indiquées dans la revendication 1 et dans lesquelles  $R_1$  désigne un atome d'hydrogène et  $R_2$  est différent d'un atome d'hydrogène, caractérisé par le fait que l'on effectue sur un composé de formule (1) ou (1') suivantes :

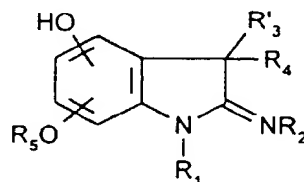
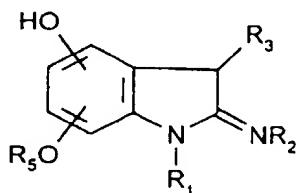


dans lesquelles les significations des radicaux  $R_3$ ,  $R'_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$  sont identiques à celles indiquées pour la formule (I) ou (II) de la revendication 1, une réduction cyclisante pour obtenir un composé de formule (3) ou (3') suivantes :



dans lesquelles les significations des radicaux  $R_3$ ,  $R'_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$  sont identiques à celles indiquées pour la formule (I) ou (II) de la revendication 1 ; puis que l'on effectue sur le composé de formule (3) ou (3') une réaction avec un azide (5) de structure  $R_2N_3$  où  $R_2$  a les mêmes significations que dans la formule (I) ou (II), pour obtenir ensuite un composé de formule (IB) ou (IIB).

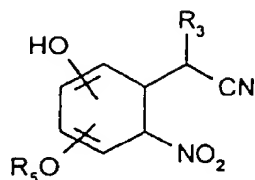
6. Procédé de préparation des composés de formule (IC) ou (IIC) suivantes ou de l'une de leurs formes tautomères :



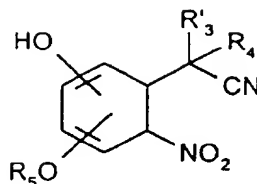
dans lesquelles les radicaux  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R'_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$  ont les mêmes significations que celles indiquées dans la revendication 1 et dans lesquelles  $R_1$  et  $R_2$  sont différents d'un atome d'hydrogène, caractérisé par le fait que l'on



effectue sur un composé de formule (1) ou (1') suivantes :

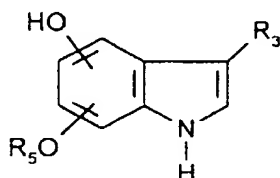


(1)

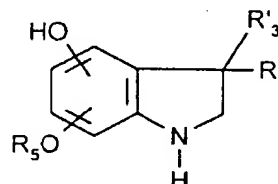


(1')

dans lesquelles les significations des radicaux  $R_3$ ,  $R_3'$ ,  $R_4$  et  $R_5$  sont identiques à celles indiquées pour la formule (I) ou (II) de la revendication 1, une réduction cyclisante pour obtenir un composé de formule (3) ou (3') suivantes :

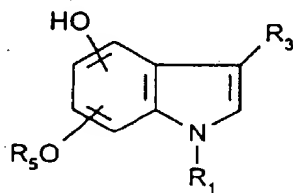


(3)

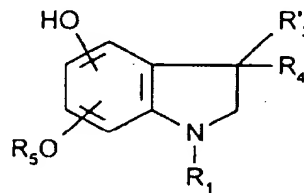


(3')

dans lesquelles les significations des radicaux  $R_3$ ,  $R_3'$ ,  $R_4$  et  $R_5$  sont identiques à celles indiquées pour la formule (I) ou (II) de la revendication 1 ; puis que l'on effectue sur le composé de formule (3) ou (3') une réaction d'alkylation pour obtenir un composé de formule (4) ou (4') suivantes :



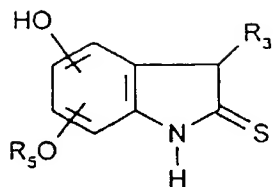
(4)



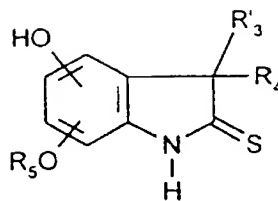
(4')

dans lesquelles les significations des radicaux  $R_1$ ,  $R_3$ ,  $R_3'$ ,  $R_4$  et  $R_5$  sont identiques à celles indiquées pour la formule (I) ou (II) de la revendication 1 ; puis que l'on effectue sur le composé de formule (4) ou (4') une réaction avec un azide (5) de structure  $R_2N_3$  où  $R_2$  a les mêmes significations que dans la formule (I) ou (II) pour obtenir ensuite un composé de formule (IC) ou (IIC).

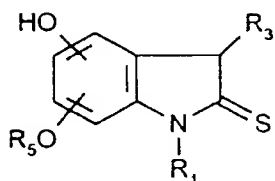
7. Procédé de préparation des composés de formules (IB), (IIB), (IC) ou (IIC) ou de l'une de leurs formes tautomères tels que définis dans l'une quelconque des revendications 5 et 6, dans lesquelles  $R_2$  est différent d'un atome d'hydrogène, caractérisé par le fait que l'on effectue sur un composé de formule (6) ou (6') ou bien de formule (7) ou (7') suivantes :



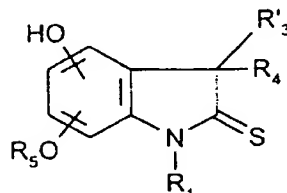
(6)



(6')



(7)



(7')

dans lesquelles les significations des radicaux  $R_1$ ,  $R_3$ ,  $R'_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$  sont identiques à celles indiquées pour la formule (I) ou (II) de la revendication 1, une réaction avec un azide (5) de structure  $R_2N_3$  où  $R_2$  a les mêmes significations que celles indiquées pour la formule (I) ou (II) de la revendication 1, pour obtenir ensuite un composé (IB), (IIB), (IC) ou (IIC).

8. Utilisation pour la teinture des fibres kératiniques humaines, d'un composé de formule (I) ou (II) ou de l'un de leurs sels d'addition avec un acide tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 3.
9. Composition tinctoriale destinée à être utilisée pour la teinture des fibres kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu approprié pour la teinture au moins un composé de formule (I) ou (II) ou au moins l'un de leurs sels d'addition avec un acide tels que définis selon l'une quelconque des revendications 1 à 3.
10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le composé de formule (I) ou (II) est présent dans la composition dans des proportions comprises entre 0,01 à 8 % en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence entre 0,03 et 5 % en poids.
11. Composition selon la revendication 9 ou 10, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture est un milieu aqueux constitué par de l'eau ou un mélange eau/solvant(s).
12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les solvants sont choisis parmi l'alcool éthylique, l'alcool propylique ou isopropylique, l'alcool tertiobutylique, l'éthylèneglycol, les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique de l'éthylèneglycol, l'acétate du monoéthyléther de l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, les monométhyléthers du propylèneglycol et du dipropylèneglycol, le lactate de méthyle.
13. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins un adjuvant choisi parmi les amides gras, les agents tensioactifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges, les agents épaississants, les parfums, les agents séquestrants, les agents opacifiants, les agents de gonflement des fibres kératiniques et leurs mélanges.
14. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 13, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 3 et 12.
15. Procédé de teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 9 à 14, que l'on maintient cette composition au contact des fibres pendant un temps suffisant pour développer une coloration, soit à l'air, soit à l'aide d'un système oxydant et qu'on rince ensuite.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé par le fait que l'on laisse la coloration se développer au contact de l'air sans additionner d'agent oxydant extérieur.

17. Procédé selon la revendication 15, caractérisé par le fait que l'on applique sur les fibres une composition (A) contenant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé de formule (I) ou (II) tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 3, la couleur étant révélée à l'aide d'un système oxydant chimique constitué par :

(i) des ions iodure et du peroxyde d'hydrogène, la composition (A) contenant le composé de formule (I) ou (II) comprenant dans ce cas en plus, soit des ions iodure, soit du peroxyde d'hydrogène, et l'application de la composition (A) étant précédée ou suivie par l'application d'une composition (B) qui contient dans un milieu approprié pour la teinture, soit :

(a) du peroxyde d'hydrogène à un pH compris entre 2 et 12 et de préférence entre 2 et 7, lorsque la composition (A) contient des ions iodure, soit :

(b) des ions iodure à un pH compris entre 3 et 11 lorsque la composition (A) contient du peroxyde d'hydrogène ;

(ii) des ions nitrite ; l'application de la composition (A) contenant le composé de formule (I) ou (II) étant suivie par l'application d'une composition aqueuse (B) présentant un pH acide, la composition (A) ou la composition (B) contenant au moins un nitrite ;

(iii) des oxydants choisis parmi le peroxyde d'hydrogène, l'acide périodique et ses sels hydrosolubles, l'hypochlorite de sodium, la chloramine T, la chloramine B, le ferricyanure de potassium, l'oxyde d'argent, le réactif de Fenton, l'oxyde de plomb (IV), le sulfate de césium, le persulfate d'ammonium, les chlorites alcalins ; ces oxydants étant présents dans la composition (A) contenant le composé de formule (I) ou (II) ou appliqués simultanément ou séquentiellement au moyen d'une composition (B) les contenant dans un milieu approprié pour la teinture ;

(iv) des anions d'un métal choisis parmi les permanganates ou bichromates, ces oxydants étant appliqués au moyen d'une composition (B) aqueuse, à un pH de 2 à 10, avant l'application de la composition (A) ;

(v) des sels métalliques des groupes 3 à 8 du tableau périodique, ces sels métalliques étant appliqués au moyen d'une composition (B) les contenant dans un milieu approprié pour la teinture, la composition (B) étant appliquée préalablement ou postérieurement à l'application de la composition (A) ;

(vi) des sels de terres rares, ces sels de terres rares étant appliqués au moyen d'une composition (B) les contenant dans un milieu approprié pour la teinture, la composition (B) étant appliquée préalablement ou postérieurement à l'application de la composition (A) contenant le composé de formule (I) ou (II) ;

(vii) un dérivé quinonique choisi parmi les ortho- ou parabenzquinones, les ortho- ou parabenzquinones monoamines ou diamines, les 1,2- ou 1,4-naphtoquinones, les ortho- ou parabenzquinones sulfonimides, les  $\alpha$ ,  $\omega$ -alkylène-bis-1,4-benzoquinones ou les 1,2- ou 1,4-naphtoquinones monoamines ou diamines au moyen d'une composition (B) les contenant dans un milieu approprié pour la teinture, le composé de formule (I) et les dérivés quinoniques étant choisis de façon à ce que la différence de potentiel d'oxydoréduction  $\Delta E$  entre le potentiel d'oxydoréduction  $E_i$  du composé de formule (I) ou (II) déterminé à pH 7 en milieu phosphate sur électrode de carbone vitreux par voltamétrie et le potentiel d'oxydoréduction  $E_q$  du dérivé quinonique déterminé à pH 7 en milieu phosphate par polarographie sur électrode de mercure par rapport à l'électrode au calomel saturé, soit telle que :

$$\Delta E = E_i - E_q \leq 320 \text{ millivolts ;}$$

la composition (B) étant appliquée préalablement ou postérieurement à l'application de la composition (A) contenant le composé de formule (I) ou (II).

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que l'on applique sur les fibres kératiniques, au moins

une composition (A) contenant dans un milieu approprié pour la teinture, un composé de formule (I) ou (II) en association avec du peroxyde d'hydrogène et ayant un pH compris entre 2 et 7, l'application de la composition (A) étant précédée ou suivie par l'application d'une composition (B) qui contient dans un milieu approprié pour la teinture, des ions iodure.

5

19. Procédé selon la revendication 17 ou 18, caractérisé par le fait que les ions iodure sont présents dans la composition (A) ou (B) dans des proportions comprises entre 0,007 et 4 % en poids exprimées en ions par rapport au poids total de la composition (A) ou (B).

10

20. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que l'on applique sur les matières kératiniques une composition (A) contenant le composé de formule (I) ou (II) et que l'on applique ensuite une composition aqueuse acide (B), la composition (A) ou la composition (B) contenant au moins un nitrite choisi parmi les nitrites de métaux alcalins, alcalino-terreux ou d'ammonium ou de tout autre cation cosmétiquement acceptable, un dérivé organique de nitrite et des vecteurs de nitrite générant un nitrite du type défini ci-dessus, ces nitrites étant présents dans des proportions comprises entre 0,02 et 1 mole/litre.

15

21. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que l'on applique sur les fibres kératiniques une composition (B) contenant dans un milieu approprié pour la teinture, à un pH compris entre 2 et 10, un anion d'un métal ayant une bonne affinité pour la kératine choisi parmi les permanganates ou les bichromates et que dans un second temps, on applique une composition (A) contenant dans un milieu approprié pour la teinture, à un pH compris entre 4 et 10, un composé de formule (I) ou (II) : ces permanganates ou bichromates étant utilisés dans des molalités en anions supérieures à  $10^{-3}$  mole/1000 g jusqu'à de préférence 1 mole/1000 g et que les compositions ne contiennent pas d'agent organique ayant un effet réducteur sur les anions.

20

22. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que l'on applique sur les fibres kératiniques une composition (A) contenant dans un milieu approprié pour la teinture, un composé de formule (I) ou (II) et que l'on applique avant ou après la composition (A) une composition (B) contenant dans un milieu approprié pour la teinture, un sel métallique choisi parmi les sels de manganèse, de cobalt, de fer, de cuivre et d'argent, ces sels de métaux étant utilisés dans des proportions comprises entre 0,01 et 2 % en poids exprimé en ions métalliques par rapport au poids total de la composition.

25

30

23. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que l'on applique une composition (A) contenant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé de formule (I) ou (II) et qu'avant ou après cette composition, on applique une composition (B) contenant dans un milieu approprié pour la teinture, un sel de terres rares choisi parmi les sels de Cérium, de Lanthane, d'Europium, de Gadolinium, d'Ytterbium, de Dysprosium, ces sels de terres rares étant présents dans des proportions comprises entre 0,1 et 8 % en poids par rapport au poids total de la composition.

35

24. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que l'on applique une composition (A) contenant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé de formule (I) ou (II), et qu'avant ou après cette composition, on applique une composition (B) contenant dans un milieu approprié un dérivé quinonique choisi parmi la 1,4-benzoquinone et la 2- $\beta$ -hydroxyéthylthio 1,4-benzoquinone, ce dérivé quinonique étant présent dans des proportions comprises entre 0,005 et 1 mole/litre.

40

25. Procédé selon les revendications 17 à 19, caractérisé par le fait que lorsqu'on utilise comme moyen oxydant une composition à base de peroxyde d'hydrogène, la teneur en peroxyde d'hydrogène dans la composition est comprise entre 1 et 40 volumes, de préférence entre 2 et 10 volumes.

45

26. Agent de teinture des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines, à plusieurs composants, caractérisé par le fait qu'il comprend un premier composant constitué par une composition (A) contenant un composé de formule (I) ou (II) définie dans l'une quelconque des revendications 17 à 25, et un second composant constitué par l'une des compositions (B) définies dans l'une quelconque des revendications 17 à 25.

50

27. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit de teinture", caractérisé par le fait que ces différents compartiments contiennent les différents composants de l'agent de teinture défini dans la revendication 26.

55



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 97 40 1911

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	EP 0 428 441 A (L' OREAL) * revendications *	1,8	C07D209/40 A61K7/13
A	WO 92 17157 A (L' OREAL) * revendications *	1,8	
D,A	FR 2 008 797 A (L' OREAL) * revendications *	1,8	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			C07D A61K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 10 décembre 1997	Examineur Van Bijlen. H
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons S : membre de la même famille, document correspondant</p>			

BEST AVAILABLE COPY

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**